

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-293932

(43)公開日 平成4年(1992)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 81/02	NUV	7142-4 J		
C 0 9 D 5/02	PMX B	6904-4 J		
	PPU A	6904-4 J		
// C 0 9 D 5/00	PSG	6904-4 J		
5/08	PPX	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-59211

(22)出願日 平成3年(1991)3月22日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 森 園 賢 一

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 原 田 平

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 塗料組成物の水分散体の製造方法

(57)【要 約】

【構成】 芳香族系ポリオール樹脂(A)の1級水酸基と、カルボキシル基含有アクリル系樹脂(B)のカルボキシル基をエステル化反応させて、反応生成物(C)を得、該反応生成物(C)中のカルボキシル基の少なくとも一部を塩基性化合物で中和して、水中に微分散させる水性分散体の製造方法。

【効果】 本発明の製造方法で得られる水性分散体は、経時安定性に優れ、塗膜が耐レトルト性、金属素地との密着性および加工性に優れ、金属表面用水性塗料として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族系ポリオール樹脂(A)の1級水酸基と、カルボキシル基含有アクリル系樹脂(B)のカルボキシル基をエステル化反応させて、反応生成物(C)を得、該反応生成物(C)の中のカルボキシル基の少くとも一部を塩基性化合物で中和して、水中に微分散させることを特徴とする塗料組成物の水分散体の製造方法。

【請求項2】 前記芳香族系ポリオール樹脂(A)が、350~40000の数平均分子量および1分子中に、エポキシ基が平均0~0.4個、1級水酸基が平均0.01~1.0個有する請求項1記載の塗料組成物の水分散体の製造方法。

【請求項3】 前記カルボキシル基含有アクリル系樹脂が、300~60000の数平均分子量、少なくとも25重量%のカルボン酸単位および25~450の酸価を有する請求項1または2に記載の塗料組成物の水分散体の製造方法。

【請求項4】 前記エステル化反応が、溶剤中で、触媒の存在下あるいは不存在下で、芳香族系ポリオール樹脂(A)とカルボキシル基含有アクリル系樹脂(B)とを100℃~200℃で反応させる請求項1~3のいずれかに記載の塗料組成物の水分散体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオール樹脂系の塗料組成物の水分散体の製造方法に関し、更に詳しくは金属用の塗料組成物として、特に缶内面塗装用塗料として優れた塗膜を形成する塗料組成物の水分散体の製造方法に関する。

## 【0002】

【背景技術とその問題点】溶剤型塗料での有機溶剤の使用は、省資源、省エネルギー、環境保全の点から、従来より使用を規制する方向にあり、さらには、水系の溶剤を用いる塗料への移行が望まれている。

【0003】特に、金属表面を塗装する缶用塗料や防食塗料の場合、水系の溶剤を用いる塗料への移行は、エポキシ樹脂系塗料を中心に検討され、エポキシ樹脂の水溶性化に関して種々の方法が提案されている。

【0004】例えば、特開昭53-1228号公報及び特開昭53-1285号公報には、エポキシ樹脂の存在下で、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル開始剤を用い、カルボキシル基含有モノマーを含むアクリル系モノマーを重合し、エポキシ樹脂の脂肪族部位よりグラフト化を行い、得られたポリマーを、アンモニア、アミン等の塩基性化合物を用いて水中に分散させる方法が開示されている。

【0005】しかしながら上記方法によれば、安定性の高いエマルジョンを得るためにグラフト率を高める必要があり、製造時に、高価で爆発の危険性の高いベンゾイ

ルパーオキサイド等のラジカル開始剤を、大量に使用しなければならないという欠点があった。

【0006】この解決方法として特開昭55-3481号公報、および特開昭55-3482号公報には、カルボキシル基含有ビニルポリマーを、アミン系エステル化触媒の存在下で、エポキシ樹脂のエポキシ基とエステル化を行い、実質上、エポキシ基を有しないカルボキシル基含有ビニルポリマー変性エポキシ樹脂を得て、これを塩基で中和して水中に分散させる方法が開示されている。

【0007】しかしながら、上記方法によれば、エポキシ樹脂のエポキシ基を実質的に完全に消費するまで反応させたものであるため、樹脂の高分子量化ないしは、高架橋化が避けられない。特に、缶用塗料は塗膜の硬度とともに加工に耐え得る可とう性が必要とされるが、高分子量化ないしは高架橋化した樹脂塗料は、可とう性が劣り、塗膜の加工性に問題がある。

【0008】また、これらの組成物を缶内面用塗料に使用する場合、主成分のエポキシ樹脂やアクリル系樹脂に起因する低分子量化化合物が缶内容物に溶出し、食品衛生面における問題点を有していた。さらには、このような低分子量化化合物の溶出を防止するためには、塗膜の完全硬化が必要であり、そのため、高温で焼付を行う必要があり、焼付に多量のエネルギーを要し、焼付スピードも遅くなることが問題であった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属塗料用の塗料組成物の水分散体であって、経時安定性に優れ、塗膜を低温で硬化させることができ、得られる硬化塗膜が金属素地との密着性に優れ、しかも加工性に優れる塗料組成物の水分散体の製造方法を提供しようとする。

【0010】すなわち本発明は、芳香族系ポリオール樹脂(A)の1級水酸基と、カルボキシル基含有アクリル系樹脂(B)のカルボキシル基をエステル化反応させて、反応生成物(C)を得、該反応生成物(C)の中のカルボキシル基の少くとも一部を塩基性化合物で中和して、水中に微分散させる塗料組成物の水分散体の製造方法を提供する。

【0011】ここで、前記芳香族系ポリオール樹脂(A)が、350~40000の数平均分子量および1分子中に、エポキシ基が平均0~0.4個、1級水酸基が平均0.01~1.0個有するものであり、前記カルボキシル基含有アクリル系樹脂が、300~60000の数平均分子量、少なくとも25重量%のカルボン酸単位および25~450の酸価を有するものである塗料組成物の水分散体の製造方法が好ましい。

【0012】また、エステル化反応が、溶剤中で、触媒の存在下あるいは不存在下で、前記芳香族系ポリオール樹脂(A)とカルボキシル基含有アクリル系樹脂(B)

とを100℃～200℃で反応させる塗料組成物の水分散体の製造方法が好ましい。

【0013】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明法に用いる成分(A)は、芳香族系エポキシ樹脂を末端封止剤で変性して得られる。

【0014】原料となる芳香族系エポキシ樹脂は、樹脂骨格に芳香環を有するものであれば特に限定されないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびノボラック型エポキシ樹脂等が例示される。

【0015】これらの原料となる芳香族系エポキシ樹脂は、通常、1分子中に平均1.1～2.0個のエポキシ基を有し、数平均分子量が、700以上、好ましくは、1400以上である。

【0016】用いる末端封止剤は、芳香族系エポキシ樹脂の末端のエポキシ基を封止するもので、フェノール類、カルボン酸類、第1級アミン類、第2級アミン類、メルカプタン類、アルコール類および水等がある。

【0017】これらの末端封止剤は、反応性の水素原子を有するものであるが、これらに限定されるものではなく、アルキルハライド、グリニャール試薬、アルキルリチウム等の求核試剤などの反応性の水素原子のない封止剤も容易に利用できる。

【0018】例えば、フェノール類は、ビスフェノールA、アルキルモノフェノール、レゾルシノール等が挙げられる。

【0019】カルボン酸類は、モノカルボン酸化合物として、安息香酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等が上げられ、多価カルボン酸化合物として、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が上げられる。

【0020】また、第1級アミン及び第2級アミンとしては、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどのヒドロキシルアミン等、また、プロピルアミン、エチルアミン、ジプロピルアミン、ジエチルアミンなどのアルキルアミン等が挙げられる。

【0021】芳香族系エポキシ樹脂の分子量を増大することが必要な場合には、フェノール類、特にビスフェノールAが有用である。原料のエポキシ樹脂のエポキシ基の濃度に対して、過剰量のビスフェノールAを用いることで、分子量の増大とエポキシ樹脂末端の封止が可能となる。

【0022】また、分子量を増大することが必要でない場合は、モノカルボン酸化合物、等1級及び第2級アミンが、エポキシ基との反応性が高いので有用である。

【0023】用いる末端封止剤は、1種のみではなく、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0024】末端封止剤は、ジ-n-プロピルアミンを、エポキシ樹脂100重量部に対して、2.0～60

重量部の量で用いるのが好ましい。また、変性された成分(A)中の数平均分子量が350～40000、エポキシ基が1分子中に平均0個ないし0.4個、1級水酸基が1分子中に平均0.01個ないし1.0個となる量で用いられる。変性された成分(A)中のエポキシ基がこの範囲であると、エポキシ基の開環反応による水分散体の不安定化や塗膜劣化を防止できるのでより好ましい。成分(A)中の1級水酸基がこの範囲であると、過剰なエステル化反応による網目構造を有したミクロゲル体の発生を抑制できるので好ましい。

【0025】反応条件は、常圧～3気圧、温度120～160℃、時間2～7時間が好ましい。溶剤を用いるときは、キシレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等が好ましい。

【0026】本発明に用いられるカルボキシル基含有アクリル系樹脂(B)は、(i)カルボキシル基含有ビニルモノマー (ii)芳香族系ビニルモノマー (iii)  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、ヒドロキシルアルキルエステル及びN-ヒドロキシルアルキルアミドから成る群より選ばれる少なくとも1種類のモノマーから成り、これらのモノマー又はその混合物を得られる重合体がカルボキシル基を有するように組合せ、メタノール、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中で、アソビスイソブチロニトリルあるいはベンゾイルパーオキサイドなどの通常のラジカル重合開始剤を用いて、50～200℃、好ましくは、60℃～150℃の温度で重合または共重合せしめることにより得ることができる。

【0027】(i)カルボキシル基含有ビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

【0028】(ii)芳香族系ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、1-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマーが挙げられる。

【0029】(iii)  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類が挙げられる。

【0030】また、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エ

5

チルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0031】さらに、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアシルエステルとしては、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアシルエステルモノマーが挙げられる。

【0032】その他、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のN-ヒドロキシアシルアミドとしては、例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のN-置換（メタ）アクリル系モノマー等が挙げられる。

【0033】上記カルボキシル基含有アクリル系樹脂において、カルボキシル基含有ビニルモノマーの使用量としては、全モノマー量に対して25~75重量%が好ましい。この範囲であると、水性媒体中における分散安定性、塗装した塗膜の耐溶剤性に優れ、缶内面に使用した場合のフレーバー性も良い。また、共重合体の製造時の粘度も適切で製造が容易であり、耐水性に優れ、特に缶内面に使用した場合にボイル等のレトルト処理後に塗膜に白化が表われることもない。

【0034】上記カルボキシル基含有アクリル系樹脂は、数平均分子量で300ないし60000好ましくは400ないし20000の範囲のものがよい。数平均分子量がこの範囲であると、塗膜の架橋密度が適切で加工性が良く、一方芳香族系ポリオール樹脂（A）との反応時にゲル化を起すこともない。また、酸価は固形分換算で25ないし450、好ましくは200ないし350のものが適当である。

【0035】本発明において、芳香族系ポリオール樹脂（A）とカルボキシル基含有アクリル系樹脂（B）との反応生成物（C）は、好ましくは、キシレン、エチルベンゼン、ジブチルセロソルブ、ジエチルカルビトール、ジブチルカルビトールなどの水酸基を有していない高沸点の溶剤中で、アンモニアまたはアミン類の触媒の存在下あるいは不存在下で成分（A）と成分（B）とを100℃~200℃、好ましくは120℃~170℃の温度範囲で反応することにより得ることができる。

【0036】本発明の製造方法は、1級水酸基とカルボキシル基とのエステル化反応が主反応になるようにする必要があり、反応は比較的高温で行われる。反応温度が上記の範囲であると、反応時間が実用的な範囲内となり、また、芳香族系ポリオール樹脂（A）中の2級水酸基と成分（B）中のカルボキシル基との反応が進行してゲル化することも少い。

【0037】成分（A）と成分（B）との反応は、酸価の減少の測定及びゲルパーミエーションクロマトグラフィによる分子量分布の測定により所望の範囲に制御する

6

ことができる。成分（C）は、好ましくは、酸価30~80、平均分子量2500~5000とする。

【0038】反応生成物（C）中の成分（A）と成分（B）の固形分比は95/5~5/95の範囲とする。好ましくは90/10ないし50/50の範囲から選ばれる。本発明の水系塗料組成物は、主に缶内面に用いられるため、耐水性の良い塗膜が得られ、ボイル等のレトルト処理後に塗膜が白化せず、また、反応生成物（C）が水性媒体中で十分に自己乳化し、保存中に分離が起こらないように上記範囲の成分（A）と成分（B）の量を選ぶことが大切である。

【0039】反応生成物（C）中の過剰のカルボキシル基は、アンモニア、アミン類等の塩基性化合物で中和する。好ましくは、アンモニウム塩またはアミン塩とする。用いる塩基性化合物の量は、過剰のカルボキシル基に対し、好ましくは、0.5~2.0当量とする。また、好ましくは、最終組成物のpHが5~11となる量のアンモニアもしくはアミン類を加える。

【0040】用いるアミン類は、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、2-ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ジメチルアミノメチルプロパノール等のアルコールアミン類、モルホリン等が使用される。またエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミンも使用できる。

【0041】本発明法は、中和反応と同時に、または別々に、水性媒体を加えて分散せしめて水性塗料として用いる。ここで、水性媒体とは少なくとも10重量%以上が水である水単独、もしくは水と親水性有機溶剤との混合物を意味し、親水性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール等のアルキルアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール等のエーテルアルコール類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル類、その他ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ダイアセトンアルコール等が使用される。反応生成物（C）と水性媒体の割合は、5/95~50/50、好ましくは10/90~40/60とする。これは、水性分散体の安定性を良くするためである。

【0042】得られた水性塗料組成物は、顔料を加えて水性塗料として用いるが、顔料としては公知の一般的顔料が使用される。必要に応じて、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化尿素樹脂などの水性のアミノプラスチック樹脂、及びフェノール樹脂あるいは塗装性を改良するための界面活性剤、消泡剤などを添加して塗料として用い

ることができる。

【0043】塗装される基材としては、未処理鋼板、処理鋼板、亜鉛鉄板、ブリキ板などの金属板が適しており、塗装方法としては、エアスプレー、エアレススプレー、静電スプレーなどのスプレー塗装が好ましいが、浸漬塗装、ロールコーター塗装、電着塗装なども可能である。また焼付条件は、好ましくは、温度150℃ないし240℃、時間、2ないし30分の範囲から選ぶことができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により説明する。なお、文中「部」「%」は、それぞれ「重量部」「重量%」を示す。また、各実施例及び比較例を通じて、塗料あるいは塗装板の評価は、特記する場合を除き、以下の要領で行なった。

【0045】(1) 塗装板の作製

水性塗料をNo. 30のパーコーターを用いて、厚さ0.3mmのブリキ板(JIS. G. 3303)上に塗布し、200℃で5分間焼付けて硬化させた。塗膜の厚さは、約6~10μmとした。

【0046】(2) 耐レトルト性

この塗装板の一部を125℃×30分間のボイル処理して、レトルト処理による塗膜の白化の有無を調査した。同様にボイル処理後の塗膜の密着性も評価した。

【0047】(3) 密着性

塗膜面に、ナイフで約1mmの巾で、縦、横それぞれ11本の切り目を碁盤目に入れる。24mm幅のセロハン粘着テープを、この塗膜面に密着させ、強く剥離した時の碁盤目部の未剥離数を分子に表わす。別に碁盤目を入れない塗膜も同様に評価した。

【0048】(4) 加工性

マンドレル試験器により、塗装板を2つ折りにし、さらに、必要に応じて板を1枚または2枚はさみ(それぞれ0T、1T、2Tと表示する)、手動式プレス成形機により、15kg/cm<sup>2</sup>の圧力でさらに折り曲げ、折り曲げた部分を広げてセロハン粘着テープを密着させ、強く剥離した時の塗膜の残存状態により以下の点数で評価した。

0点…… 0%残存      1点…… 20%残存      2点…… 40%残存  
3点…… 60%残存      4点…… 80%残存      5点…… 100%残存

【0049】(5) 耐食性

塗膜面にナイフを使用して×印の切り目を入れた試験片を、1%食塩水中で125℃×1時間浸漬処理を行い、×印近傍の腐食の程度を判定する。

異常のないもの……○、わずかに腐食のみられるもの……○

かなり腐食のみられるもの……△、全体に腐食のみられるもの……×

【0050】(実施例1)

—芳香族ポリオール樹脂の溶液の調製—

窒素ガス置換した四ツロフラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂(数平均分子量約3700、エポキシ当量約2700)1000部、キシレン200部を仕込み徐々に加熱して内温を120℃まで上げ、1時間攪拌し完全に溶解した後、さらに150℃まで徐々に加熱する。150℃到達後、ジ-n-プロピルアミン34.4部、を1時間かけて滴下し、さらに6時間反応させた後、室温まで冷却したところ、エポキシ当量30,000以上の固形分81%の変性された芳香族エポキシ樹脂溶液を得た。数平均分子量3000、1分子中のエポキシ基は、平均0.1個以下、1級水酸基は、平均0.5個であった。

【0051】—カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製—

窒素ガス置換した四ツロフラスコにn-ブチルアルコール、500部を仕込み、80~90℃に加熱し、その温度を保ちつつ、スチレン70部、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸140部、n-ブチルアルコール500部を混合した均一溶液を2時間かけて、四ツロフラスコに徐々に滴下し、滴下終了後さらにその温度で2時間かきまぜた後、そのまま、溶媒のn-ブチルアルコールを減圧下で留去し、さらに残存する樹脂を減圧下150℃で6時間乾燥させ、数平均分子量1000、カルボン酸単位56%、酸価300のカルボキシル基含有アクリル樹脂を得た。

【0052】—水性塗料組成物の調製—

窒素ガス置換した四ツロフラスコに、先に製造した芳香族ポリオール樹脂溶液、123.5部を仕込み、加熱して内温を120℃まで上げ、先に製造したカルボキシル基含有アクリル樹脂、25部を加えた。さらに、徐々に加熱して150℃まで内温を上げ、その後、その温度で1時間反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテル36.9部及びn-ブチルアルコール35部を加えて、100℃まで冷却した。次に、2-ジメチルアミノエタノール5部を添加した後その温度で30分間攪拌した。更に分散機を用いて、イオン交換水、275部を徐々に添加したところ、固形分25%、粘度4000cpsの乳白色の分散体を得た。得られた分散体は常温で3ヶ月間保存したが異常は、認められなかった。固形分中の成分(A)と成分(B)の比は、4:1であった。

【0053】(比較例1) 実施例1で得られた芳香族ポリオール樹脂溶液と、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液とを用い、これらを混合したのみで反応させなかった以外は実施例1と同様にしてエチレングリコールモノブチルエーテル、n-ブチルアルコール、2-ジメチルアミノエタノールおよびイオン交換水を加えたが水分分散体は得られなかった。

【0054】(実施例2) 実施例1で得られた芳香族ポリオール樹脂溶液と、カルボキシル基含有アクリル樹脂

9

溶液とを用い、反応温度を135℃とし、反応時間を7時間とした以外は、実施例1と同様にしてエチレングリコールモノブチルエーテル、n-ブチルアルコール、2-ジメチルアミノエタノールおよびイオン交換水を加え、実施例1と同様にして水性分散体を調製した。得られた水性分散体は、固形分25%、粘度1000cpsであった。固形分中の成分(A)と成分(B)の比は4:1であった。

【0055】(比較例2) 芳香族ポリオール樹脂溶液、カルボキシル基含有アクリル系樹脂は、実施例1と同様に調製した。また水性分散体の調製は、反応温度135℃とし、反応時間を2時間とした以外は、実施例1と同様に行なった。水性分散体は、得られなかった。

【0056】(実施例3)

—カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製—

窒素ガス置換した四ツ口フラスコにn-ブチルアルコール500部を仕込み、80~90℃に加熱し、その温度を保ちつつ、スチレン60部、メタクリル酸メチル30部、メタクリル酸39.2部、アクリル酸85.2部、過酸化ベンゾイル5部を混合した均一溶液を2時間かけて、四ツ口フラスコに徐々に滴下し、滴下終了後さらにその温度で2時間かきまぜた後、そのまま、溶媒のn-ブチルアルコールを減圧下で留去し、さらに残存する樹脂を減圧下150℃で6時間乾燥させ、数平均分子量1000、カルボン酸単位56%、酸価390のカルボキシル基含有アクリル樹脂を得た。

【0057】—水性分散体の調製—

実施例3で得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂を用い、反応温度135℃、反応時間1時間とした以外は、実施例1と同様に行った。得られた水性分散体は、固形分25%、粘度1000cpsであった。固形分中の成分(A)と成分(B)の比は4:1であった。

【0058】(実施例4)

—芳香族ポリオール樹脂の調製—

窒素ガス置換した四ツ口フラスコに数平均分子量約3700、エポキシ当量約2700のビスフェノールA型エポキシ樹脂1000部、安息香酸36.9部、キシレン200部を仕込み、徐々に加熱して内温を120℃まで上げ、1時間攪拌し完全に溶解させた後、さらに130℃まで徐々に加熱した。130℃に到達後、ピリジン3.0gを添加した。さらに、130℃~140℃で5時間反応させた後、キシレンを留去したところ、エポキシ当量30,000以上の芳香族ポリオール樹脂を得た。数平均分子量は、約3800、1分子中のエポキシ基は平均0.1個、1級水素基は平均0.6個であった。

【0059】—カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製—

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、ジオキサン292部を仕込み70~80℃に加熱し、その温度を保ちつ

10

つ、スチレン35部、メタクリル酸メチル20部、メタクリル酸70部を混合した均一溶液を、2時間かけて、四ツ口フラスコに徐々に滴下し、滴下終了後さらにその温度で3時間かきまぜた後、室温まで冷却したところ、固形分30%のカルボキシル基含有アクリル樹脂を得た。数平均分子量200、カルボン酸単位56重量%酸価360であった。

【0060】—水性分散体の調製—

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、先に製造した芳香族ポリオール樹脂100部、また、先に製造したカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液83.3部を仕込み、加熱して、内温120℃まで上げ、その後その温度で、1時間反応させた後、シクロヘキサノン30gを加えて、さらに3時間反応させた。次に減圧下で溶媒を留去し、エチレングリコールモノブチルエーテル34.1部およびn-ブチルアルコール56.8部を加えて、100℃まで冷却した。次に、2-ジメチルアミノエタノール、10部を添加した後、その温度で30分間攪拌した。更に分散機を用いて、イオン交換水、288部を徐々に添加したところ、固形分24%、粘度350cpsの乳白色の分散体を得た。得られた分散体は常温で3ヶ月間保存したが異常は認められなかった。固形分中の成分(A)と成分(B)の重量比は、4:1であった。

【0061】(比較例3) 芳香族ポリオール樹脂およびカルボキシル基含有アクリル系樹脂溶液を実施例4と同様に調製した。また、これらを混合したのみで反応させなかった以外は、実施例3と同様にして、エチレングリコール、モノブチルエーテル、n-ブチルアルコール、1-ジメチルアミノエタノールおよびイオン交換水を加えたが水分散体は、得られなかった。

【0062】実施例1、2、3および4で得られた、水性分散体と郡栄化学株式会社製レジトップPL4523を5:1の重量比で配合し、水性塗料を調製し、塗膜性能試験を行った。結果を表1に示した。

【0063】

【表1】

表 1

	焼付条件 ℃×min	膜厚 μm	耐レトルト性			加工性			密着性 (基準目) ／100
			白化	密着性		0T	1T	2T	
				基準目	基準目なし				
実施例1	200×5	6	なし	100	異常なし	2	1	3	100
実施例2	200×5	8	なし	100	異常なし	1	1	2	100
実施例3	200×5	8	なし	100	異常なし	0	1	1	100
実施例4	200×5	7	なし	100	異常なし	1	1	2	100

(7)

特開平4-293932

12

【0064】

【発明の効果】本発明の水性分散体の製造方法は、得られる組成物が、水溶性で有機溶媒を用いずに塗装することができ、また経時安定性に優れ、塗膜の硬化を低温で行うことができ、得られる硬化塗膜が耐レトルト性、金属素地との密着性および加工性に優れた水性分散体が得られる。本発明の製造方法は、乳化安定性が高く、簡易で安価である。

10

20

30



**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 28 of 34

File: JPAB

Oct 19, 1992

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04293932 A

TITLE: PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF COATING COMPOSITION

Abstract Text (2):

CONSTITUTION: At least part of the carboxyl groups of an esterification product of the primary hydroxyl groups of an aromatic polyol resin (desirably one having a numberaverage molecular weight of 350-40000, 0-0.4 epoxy group and 0.01-1.0 primary hydroxyl group on the average per molecule having the carboxyl groups of a carboxy acrylic resin (desirably one having a number- average molecular weight of 300-60000, at least 25wt.% carboxylic acid units and an acid value of 25-450) are neutralized with a basic compound, and the neutralization product is finely dispersed in water. An aqueous dispersion of a coating composition excelling in long-term stability, forming a coating film capable of being cured at low temperatures and giving a cured film excellent in adhesion to a metallic substrate and processability can be obtained.

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 28 of 34

File: JPAB

Oct 19, 1992

PUB-NO: JP404293932A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04293932 A

TITLE: PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF COATING COMPOSITION

PUBN-DATE: October 19, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MORISONO, KENICHI

HARADA, TAIRA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI PETROCHEM IND LTD

APPL-NO: JP03059211

APPL-DATE: March 22, 1991

INT-CL (IPC): C08G 81/02; C09D 5/02; C09D 5/02; C09D 5/00; C09D 5/08

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an aqueous dispersion excelling in long-term stability and giving a coating film excellent in retort resistance, adhesion to metal and processability by neutralizing the carboxyl groups of a specified esterification product and finely dispersing the neutralized product in water.

CONSTITUTION: At least part of the carboxyl groups of an esterification product of the primary hydroxyl groups of an aromatic polyol resin (desirably one having a numberaverage molecular weight of 350-40000, 0-0.4 epoxy group and 0.01-1.0 primary hydroxyl group on the average per molecule having the carboxyl groups of a carboxy acrylic resin (desirably one having a number-average molecular weight of 300-60000, at least 25wt.% carboxylic acid units and an acid value of 25-450) are neutralized with a basic compound, and the neutralization product is finely dispersed in water. An aqueous dispersion of a coating composition excelling in long-term stability, forming a coating film capable of being cured at low temperatures and giving a cured film excellent in adhesion to a metallic substrate and processability can be obtained.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&amp;Japio